

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-096910
(43)Date of publication of application : 30.03.1992

(51)Int.CI. C08F 10/00
C08F 4/654

(21)Application number : 02-212224 (71)Applicant : MITSUI PETROCHEM IND LTD
(22)Date of filing : 10.08.1990 (72)Inventor : SHINOZAKI TETSUNORI
KIOKA MAMORU

(54) SOLID TITANIUM CATALYST COMPONENT FOR POLYMERIZING OLEFIN, CATALYST AND METHOD FOR POLYMERIZING OLEFIN

(57)Abstract:

PURPOSE: To effectively prepare the subject polymer having high stereo- regularity by employing a highly active catalyst comprising a specific organic metal compound, a compound having plural ether bonds and a solid titanium catalyst component prepared by bringing a specific Mg compound into contact with an electron donor and subsequently with a liquid Ti compound.

CONSTITUTION: Ethylene and/or an α -olefin are (co) polymerized in the presence of a catalyst comprising (A) a solid titanium catalyst component, (B) an organic metal compound catalyst component containing the group I-III metal in the periodic table and (C) a compound having two or more ether bonds through plural atoms, the component A being prepared by bringing a magnesium compound of the formula (X is halogen; R is hydrocarbon; $0 \leq n \leq 2$) into contact with an electron donor and a liquid titanium compound, wherein the magnesium compound or a derivative thereof is brought into contact with the electron donor in the absence of the liquid titanium compound.

X , M g (O R) ...

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開
 ⑫ 公開特許公報 (A) 平4-96910

⑪ Int. Cl.⁵
 C 08 F 10/00
 4/654

識別記号 MFG
 庁内整理番号 8016-4 J

⑬ 公開 平成4年(1992)3月30日

審査請求 未請求 請求項の数 9 (全25頁)

④ 発明の名称 オレフィン重合用固体状チタン触媒成分、オレフィン重合用触媒およびオレフィンの重合方法

② 特願 平2-212224
 ② 出願 平2(1990)8月10日

⑦ 発明者 篠崎哲徳 山口県玖珂郡和木町和木6丁目1番2号 三井石油化学工業株式会社内

⑦ 発明者 木岡謙 山口県玖珂郡和木町和木6丁目1番2号 三井石油化学工業株式会社内

⑦ 出願人 三井石油化学工業株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

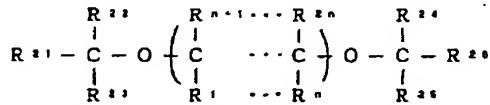
⑦ 代理人 弁理士 鈴木俊一郎

月月系田書

を特徴とするオレフィン重合用固体状チタン触媒成分。

2) 上記二個以上のエーテル結合を有する化合物が複数の炭素原子を介して存在する二個以上のエーテル結合を有する化合物であることを特徴とする請求項第1項に記載のオレフィン重合用固体状チタン触媒成分。

3) 上記二個以上のエーテル結合を有する化合物が下記式



(ただし式中、nは2≤n≤10の整数であり、R¹～R²⁴は炭素、水素、酸素、ハロゲン、窒素、硫黄、リン、ホウ素およびケイ素から選択される少なくとも1種の元素を有する置換基であり、任意のR¹～R²⁴は共同してベンゼン環以外の環を形成してもよく、また主鎖中には炭素以外の原子が含まれていてもよい)

で表わされることを特徴とする請求項第2項に記

1. 発明の名称

オレフィン重合用固体状チタン触媒成分、オレフィン重合用触媒およびオレフィンの重合方法

2. 特許請求の範囲

1) 一般式 X_nMg(OR)_{2-n} (式中、Xはハロゲン、Rは炭化水素基であり、nは0≤n<2である)で表わされるマグネシウム化合物と、複数の原子を介して存在する二個以上のエーテル結合を有する化合物と、液状状態のチタン化合物とを接触させて得られ。

これら化合物の接触工程中、上記マグネシウム化合物あるいは該マグネシウム化合物から誘導された成分を、上記複数のエーテル結合を有する化合物と、上記液状状態のチタン化合物の不存在下に接触させる工程を含んで形成される。

チタン、マグネシウム、ハロゲンおよび上記二個以上のエーテル結合を有する化合物を含むこと

該のオレフィン重合用固体状チタン触媒成分。

4) [i a] 一般式 $X_nMg(O R)_{2-n}$ (式中、 X はハロゲン、 R は炭化水素基であり、 n は $0 \leq n < 2$ である) で表わされるマグネシウム化合物と、 複数の原子を介して存在する二個以上のエーテル結合を有する化合物と、 液状状態のチタン化合物とを接触させて得られ。

これら化合物の接触工程中、 上記マグネシウム化合物あるいは該マグネシウム化合物から誘導された成分は、 上記複数のエーテル結合を有する化合物と、 上記液状状態のチタン化合物の不存在下に接触させる工程を含んで形成される。

チタン、 マグネシウム、 ハロゲンおよび上記二個以上のエーテル結合を有する化合物を含むことを特徴とするオレフィン重合用固体状チタン触媒成分と、

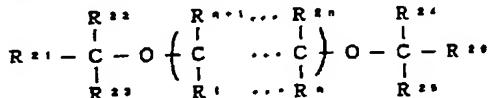
[ii] 周期律表の第Ⅰ族～第Ⅳ族から選択される金属を含む有機金属化合物触媒成分と、

[iii] 周期律表の第Ⅰ族～第Ⅳ族から選択される金属を含む有機金属化合物触媒成分と、

[iv] 複数の原子を介して存在する二個以上のエーテル結合を有した化合物と、

を含むことを特徴とするオレフィン重合用触媒。
7) 上記二個以上のエーテル結合を有する化合物が複数の炭素原子を介して存在する二個以上のエーテル結合を有する化合物であることを特徴とする請求項第6項に記載のオレフィン重合用固体状チタン触媒成分。

8) 上記二個以上のエーテル結合を有する化合物が下記式



(ただし式中、 n は $2 \leq n \leq 10$ の整数であり、 $R^1 \sim R^{24}$ は炭素、 水素、 酸素、 ハロゲン、 硫素、 硫黄、 リン、 ホウ素およびケイ素から選択される少なくとも1種の元素を有する置換基であり、 任意の $R^1 \sim R^{24}$ は共同してベンゼン環以外の環を形成しているてもよい、 また主鎖中には炭素以外の原子が含まれていてもよい)

を含むことを特徴とするオレフィン重合用触媒。

5) エチレンおよび/またはα-オレフィンを、 請求項第4項に記載のオレフィン重合用触媒を用いて重合することを特徴とするオレフィンの重合方法。

6) [i b] 一般式 $X_nMg(O R)_{2-n}$ (式中、 X はハロゲン、 R は炭化水素基であり、 n は $0 \leq n < 2$ である) で表わされるマグネシウム化合物と、 電子供与体(a)と、 液状状態のチタン化合物とを接触させて得られ。

これら化合物の接触工程中、 上記マグネシウム化合物あるいは該マグネシウム化合物から誘導された成分を、 上記電子供与体(a)と、 上記液状状態のチタン化合物の不存在下に接触させる工程を含んで形成される。

チタン、 マグネシウム、 ハロゲンおよび上記電子供与体(a)を含むオレフィン重合用固体状チタン触媒成分と、

成していくてもよく、 また主鎖中には炭素以外の原子が含まれていてもよい)

で表わされることを特徴とする請求項第7項に記載のオレフィン重合用固体状チタン触媒成分。

9) エチレンおよび/またはα-オレフィンを、 請求項第6項に記載のオレフィン重合用触媒を用いて重合することを特徴とするオレフィンの重合方法。

3. 発明の詳細な説明

発明の技術分野

本発明は、 エチレン、 α-オレフィンの単独重合体あるいはこれらの共重合体を製造するための固体状触媒成分、 触媒および重合方法に関する。

発明の技術的背景

従来より、 エチレン、 α-オレフィンの単独重合体あるいはエチレン・α-オレフィン共重合体などのオレフィン重合体を製造するために用いられる触媒として、 活性状態のハロゲン化マグネシウムに担持されたチタン化合物を含む触媒が知られている。

このようなオレフィン重合用触媒（以下、重合用触媒とは共重合用触媒を包含して用いることがある）としては、マグネシウム、チタン、ハロゲンおよび電子供与体からなる固体状チタン触媒成分と有機金属化合物からなる触媒が知られている。

この触媒は、エチレンの重合と同様に、プロピレン、ブテン-1などのオーバーオレフィンの重合または共重合（以下、重合とは共重合を包含して用いることがある）においても高い活性を有し、また重合体（以下、重合体とは共重合体を包含して用いることがある）の立体特異性も高い。

これらの触媒の中で特に、フタル酸エステルを典型的な例とするカルボン酸エステルから選択される電子供与体が担持された固体状チタン触媒成分と、助触媒成分としてアルミニウム-アルキル化合物と、少なくとも一つの S_1-O-R （式中、Rは炭化水素基である）を有するケイ素化合物とを用いた場合に優れた性能を発現することが知られている。

本発明者らは、重合活性および立体規則性がよ

り一層優れたオレフィン重合用触媒を得ることを目的として研究を行った結果、マグネシウム、ハロゲン、チタンおよび複数の原子を介して二個以上のエーテル結合を有する化合物からなる固体状チタン触媒成分および触媒、マグネシウム、チタン、ハロゲンおよび電子供与体（特にことわらない限り電子供与体は、上記二個以上のエーテル結合を有する化合物を除くものとする）からなる固体状チタン触媒成分、有機金属化合物および上記二個以上のエーテル結合を有する化合物からなる触媒が本発明の目的を達成することを見い出し、本発明を完成するに至った。

なお、マグネシウム、チタン、ハロゲン原子および電子供与体を含む固体成分を、ベンゼン環に1～6個のアルコキシ基が置換されて成るアルコキシ基含有芳香族化合物に接触させて得た固体触媒成分と、有機アルミニウム化合物との組合せからなる触媒系を用いると、立体規則性の低い重合体を製造できることが見い出されている（特開平1-236203号公報参照）。

発明の目的

本発明は、このような現状に鑑み成されたものであり、触媒活性が高く、立体特異性が高いオレフィン（共）重合体を得られ、かつ特殊な電子供与体を用いて製造される触媒を得るためにオレフィン重合用固体状チタン触媒成分と、これを用いたオレフィン重合用触媒およびオレフィンの重合方法とを提供することを目的とする。

発明の概要

本発明に係るオレフィン重合用固体状チタン触媒成分は、一般式 $X_Mg(O-R)_n$ 。（式中、Xはハロゲン、Rは炭化水素基であり、nは0～2である）で表わされるマグネシウム化合物と、複数の原子を介して存在する二個以上のエーテル結合を有する化合物と、液状状態のチタン化合物とを接触させて得られる。

これら化合物の接触工程中、上記マグネシウム化合物あるいは該マグネシウム化合物から誘導された成分を、上記複数のエーテル結合を有する化合物と、上記液状状態のチタン化合物の不存在下

に接触させる工程を含んで形成される。

チタン、マグネシウム、ハロゲンおよび上記二個以上のエーテル結合を有する化合物を含んでいることを特徴としている。

本発明に係るオレフィン重合用固体状チタン触媒成分によれば、電子供与体として、上記したような二個以上のエーテル結合を有する化合物を用いているため、触媒を製造する際に、さらに電子供与体（本明細書では、電子供与体とは、特に断わらない限り上記二個以上のエーテル結合を有する化合物を含まない）を用いなくても活性が高く、かつ立体特異性の高い重合体を製造できるオレフィン重合用触媒を得ることが可能である。

また、本発明に係る固体状チタン触媒成分によれば、重合時にさらに上記二個以上のエーテル結合を有する化合物もしくは特定の電子供与体を用いることにより、一層立体規則性の高い重合体を製造できるオレフィン重合用触媒を得ることが可能である。

本発明に係る第1のオレフィン重合用触媒は、

[i a] 一般式 $X, Mg(O R)_{2-n}$ (式中、Xはハロゲン、Rは炭化水素基であり、nは $0 \leq n < 2$ である)で表わされるマグネシウム化合物と、複数の原子を介して存在する二個以上のエーテル結合を有する化合物と、液状状態のチタン化合物とを接触させることによって形成され、

これら化合物の接触工程中、上記マグネシウム化合物あるいは該マグネシウム化合物から誘導された成分は、上記複数のエーテル結合を有する化合物と、上記液状状態のチタン化合物の不存在下に接触させる工程を含んで形成される。

チタン、マグネシウム、ハロゲンおよび上記二個以上のエーテル結合を有する化合物を含むことを特徴とするオレフィン重合用固体状チタン触媒成分と、

[ii] 周期律表の第Ⅰ族～第Ⅳ族から選択される金属を含む有機金属化合物触媒成分とを含むことを特徴としている。

$0 \leq n < 2$ である)で表わされるマグネシウム化合物と、電子供与体(a)と、液状状態のチタン化合物とを接触させて得られ、

これら化合物の接触工程中、上記マグネシウム化合物あるいは該マグネシウム化合物から誘導された成分を、上記電子供与体(a)と、上記液状状態のチタン化合物の不存在下に接触させる工程を含んで形成される。

チタン、マグネシウム、ハロゲンおよび上記電子供与体(a)を含むオレフィン重合用固体状チタン触媒成分と、

[iii] 周期律表の第Ⅰ族～第Ⅳ族から選択される金属を含む有機金属化合物触媒成分と、

[iv] 複数の原子を介して存在する二個以上のエーテル結合を有した化合物とを含むことを特徴としている。

また、本発明に係る第2のオレフィンの重合方法は、エチレンおよび/またはローオレフィンを、

また、本発明に係る第1のオレフィンの重合方法は、エチレンおよび/またはローオレフィンを、上記オレフィン重合用触媒を用いて重合あるいは共重合することを特徴としている。

本発明に係る第1のオレフィン重合用触媒および第1のオレフィン重合方法によれば、本発明に係る第1の固体状チタン触媒成分[i]とともに有機金属化合物触媒成分[ii]を用いると、触媒活性が高く効率よく重合反応を行える他、立体特異性が高い重合体を得ることができる。

また本発明に係る第1のオレフィン重合用触媒および第1のオレフィン重合方法は、上記2成分の他に、有機金属化合物触媒成分[ii]と共に上記二個以上のエーテル結合を有する化合物もしくは特定の電子供与体を含む触媒を用いることにより、さらに立体規則性の高い重合体を得ることができる。

本発明に係る第2のオレフィン重合用触媒は、

[i b] 一般式 $X, Mg(O R)_{2-n}$ (式中、Xはハロゲン、Rは炭化水素基であり、nは

上記オレフィン重合用触媒を用いて重合あるいは共重合することを特徴としている。

本発明に係る第2のオレフィン重合用触媒および第2のオレフィン重合方法によれば、上記固体状チタン触媒成分[i b]とともに有機金属化合物触媒成分[ii]と上記二個以上のエーテル結合を有する化合物とを用いると、触媒活性が高く効率よく重合反応を行える他、立体特異性が高い重合体を得ることができる。

発明の具体的な説明

以下、本発明に係るオレフィン重合用固体状触媒成分、オレフィン重合用触媒およびオレフィン重合方法について具体的に説明する。

本発明に係るオレフィン重合用固体状チタン触媒成分[i a]は、特定のマグネシウム化合物と、液状状態のチタン化合物と、複数の原子を介して存在する二個以上のエーテル結合を有した化合物とを特定の順序で接触させることにより得られる。

そして、本発明に係る第1のオレフィン重合用触媒は、このような固体状チタン触媒成分[i a]

を含んでいる。

また、本発明に係る第2のオレフィン重合用触媒は、特定のマグネシウム化合物と、液状状態のチタン化合物と、電子供与体(a)とを特定の順序で接触させることにより得られるオレフィン重合用固体状チタン触媒成分[1b]を含んでいる。

本発明で、このような固体状チタン触媒成分[1b]および[1b]の調製に用いられるマグネシウム化合物は、一般式 $X_nMg(O\text{---}R)_2-n$ (式中、Xはハロゲン、Rは炭化水素基であり、nは $0 \leq n < 2$ である)で表わされるマグネシウム化合物である。

このようなマグネシウム化合物としては、具体的には、メトキシ塩化マグネシウム、エトキシ塩化マグネシウム、イソプロポキシ塩化マグネシウム、ブトキシ塩化マグネシウム、オクトキシ塩化マグネシウムのようなアルコキシマグネシウムハライド; フェノキシ塩化マグネシウム、メチルフェノキシ塩化マグネシウムのようなアリロキシマグネシウムハライド; エトキシマグネシウム、イ

ソプロポキシマグネシウム、ブトキシマグネシウム、n-オクトキシマグネシウム、2-エチルヘキソキシマグネシウムのようなアルコキシマグネシウム; フェノキシマグネシウム、ジメチルフェノキシマグネシウムのようなアリロキシマグネシウムなどを挙げることができる。これらのマグネシウム化合物は単独で用いても、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

また該マグネシウム化合物は、他のマグネシウム化合物ないしは金属マグネシウムから誘導されたものであってもよい。

本発明に係る固体状チタン触媒成分[1b]および本発明で用いられる固体状チタン触媒成分[1b]の調製に用いられる液状状態のチタン化合物としては、たとえば $Ti(O\text{---}R)_xX_{4-x}$ (Rは炭化水素基、Xはハロゲン原子、 $0 \leq x \leq 4$)で示される4価のチタン化合物を挙げることができる。より具体的には、

$TiCl_4$ 、 $TiBr_4$ 、 TiI_4 などのテトラハロゲン化チタン;

$Ti(O-2-\text{エチルヘキシル})_4$ などのテトラアルコキシチタンなどを挙げることができる。

これらの内、テトラハロゲン化チタンが好ましく、特に四塩化チタンが好ましい。これらチタン化合物は単独で用いてもよく混合物の形で用いてもよい。また、炭化水素、ハロゲン化炭化水素に希釈して用いて用いてもよい。

本発明に係る第1の固体状チタン触媒成分[1a]では、上記したような化合物に加えて複数の原子を介して存在する二個以上のエーテル結合を有する化合物が用いられる。

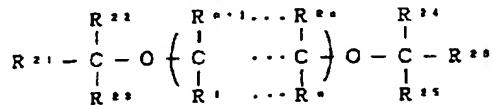
また、本発明に係る第2のオレフィン重合用触媒に含まれる固体状チタン触媒成分[1b]は、上記二個以上のエーテル結合を有する化合物以外の電子供与体(a)を用いている。

本発明に係る固体状チタン触媒成分[1b]の調製に用いられる二個以上のエーテル結合を有する化合物としては、これらエーテル結合間に存在する原子が、炭素、ケイ素、酸素、硫黄、リン、ホウ素あるいはこれらから選択される2種以上であ

$Ti(OCH_3)_4Cl$ 、
 $Ti(OCH_3)_4C_2H_5$ 、
 $Ti(O_2C_2H_5)_4Cl$ 、
 $Ti(OCH_3)_4Br$ 、
 $Ti(Oiso-C_2H_5)_4Br$ などのトリハロゲン化アルコキシチタン;
 $Ti(OCH_3)_2Cl_2$ 、
 $Ti(OCH_3)_2C_2H_5$ 、
 $Ti(O_2C_2H_5)_2Cl_2$ 、
 $Ti(OCH_3)_2Br_2$ などのジハロゲン化アルコキシチタン;
 $Ti(OCH_3)_3Cl$ 、
 $Ti(OCH_3)_3C_2H_5$ 、
 $Ti(O_2C_2H_5)_3Cl$ 、
 $Ti(OCH_3)_3Br$ などのモノハロゲン化アルコキシチタン;
 $Ti(OCH_3)_4$ 、
 $Ti(OCH_3)_3C_2H_5$ 、
 $Ti(O_2C_2H_5)_3C_2H_5$ 、
 $Ti(Oiso-C_2H_5)_3C_2H_5$ 、

る化合物などを挙げることができ、このうちエーテル結合間の原子に比較的高い置換基が結合しており、二個以上のエーテル結合間に存在する原子に複数の炭素原子が含まれた化合物が好ましい。

このような二個以上のエーテル結合を有する化合物としては、例えば以下の式



(ただし式中、nは2≤n≤10の整数であり、R¹～R²ⁿは炭素、水素、酸素、ハロゲン、窒素、硫黄、リン、ホウ素およびケイ素から選択される少なくとも1種の元素を有する置換基であり、任意のR¹～R²¹、好ましくはR¹～R²⁰は共同してベンゼン環以外の環を形成していくてもよく、主鎖中に炭素以外の原子が含まれていてもよい)で示される化合物を挙げることができる。

上記のような二個以上のエーテル結合を有する化合物としては

2-(2-エチルヘキシル)-1,3-ジメトキシプロパン、

- 2-(p-t-ブチルフェニル)-1,3-ジメトキシプロパン、
- 2,2-ジシクロヘキシル-1,3-ジメトキシプロパン、
- 2,2-ジエチル-1,3-ジメトキシプロパン、
- 2,2-ジプロピル-1,3-ジメトキシプロパン、
- 2,2-ジブチル-1,3-ジメトキシプロパン、
- 2-メチル-2-ブロピル-1,3-ジメトキシプロパン、
- 2-メチル-2-ベンジル-1,3-ジメトキシプロパン、
- 2-メチル-2-エチル-1,3-ジメトキシプロパン、
- 2-メチル-2-イソブロピル-1,3-ジメトキシプロパン、
- 2-メチル-2-フェニル-1,3-ジメトキシプロパン、
- 2-メチル-2-シクロヘキシル-1,3-ジメトキシプロパン、
- 2,2-ビス(p-クロロフェニル)-1,3-ジメトキシプロパン、
- 2,2-ビス(2-シクロヘキシルエチル)-1,3-ジメトキシプロパン、
- 2-メチル-2-イソブチル-1,3-ジメトキシプロパン、

ン、

- 2-イソブロピル-1,3-ジメトキシプロパン、
- 2-ブチル-1,3-ジメトキシプロパン、
- 2-s-ブチル-1,3-ジメトキシプロパン、
- 2-シクロヘキシル-1,3-ジメトキシプロパン、
- 2-フェニル-1,3-ジメトキシプロパン、
- 2-クミル-1,3-ジメトキシプロパン、
- 2-(2-フェニルエチル)-1,3-ジメトキシプロパン、
- 2-(2-シクロヘキシルエチル)-1,3-ジメトキシプロパン、
- 2-(p-クロロフェニル)-1,3-ジメトキシプロパン、
- 2-(ジフェニルメチル)-1,3-ジメトキシプロパン、
- 2-(1-ナフチル)-1,3-ジメトキシプロパン、
- 2-(2-フルオロフェニル)-1,3-ジメトキシプロパン、
- 2-(1-デカヒドロナフチル)-1,3-ジメトキシプロパン、

- 2-メチル-2-(2-エチルヘキシル)-1,3-ジメトキシプロパン、
- 2,2-ジイソブチル-1,3-ジメトキシプロパン、
- 2,2-ジフェニル-1,3-ジメトキシプロパン、
- 2,2-ジベンジル-1,3-ジメトキシプロパン、
- 2,2-ビス(シクロヘキシルメチル)-1,3-ジメトキシプロパン、
- 2,2-ジイソブチル-1,3-ジエトキシプロパン、
- 2,2-ジイソブチル-1,3-ジブトキシプロパン、
- 2-イソブチル-2-イソブロピル-1,3-ジメトキシプロパン、
- 2,2-ジ-s-ブチル-1,3-ジメトキシプロパン、
- 2,2-ジ-t-ブチル-1,3-ジメトキシプロパン、
- 2,2-ジネオベンチル-1,3-ジメトキシプロパン、
- 2-イソブロピル-2-イソベンチル-1,3-ジメトキシプロパン、
- 2-フェニル-2-ベンジル-1,3-ジメトキシプロパン、
- 2-シクロヘキシル-2-シクロヘキシルメチル-1,3-ジメトキシプロパン、

2, 3-ジフェニル-4-ジエトキシブタン、
2, 3-ジシクロヘキシル-1, 4-ジエトキシブタン、
2, 2-ジベンジル-1, 4-ジエトキシブタン、
2, 3-ジシクロヘキシル-1, 4-ジエトキシブタン、
2, 3-ジイソプロピル-1, 4-ジエトキシブタン、
2, 2-ビス (p-メチルフェニル) -1, 4-ジメトキシブタン、
2, 3-ビス (p-クロロフェニル) -1, 4-ジメトキシブタン、
2, 3-ビス (p-フルオロフェニル) -1, 4-ジメトキシブタン、
2, 4-ジフェニル-1, 5-ジメトキシベンタン、
2, 5-ジフェニル-1, 5-ジメトキシヘキサン、
2, 4-ジイソプロピル-1, 5-ジメトキシベンタン、
2, 4-ジイソブチル-1, 5-ジメトキシベンタン、
2, 4-ジイソアミル-1, 5-ジメトキシベンタン、
3-メトキシメチルテトラヒドロフラン、
3-メトキシメチルジオキサン、
1, 3-ジイソアミロキシブロバン、
1, 2-ジイソブトキシブロバン、

1. 2-ジイソブトキシエタン、
1. 3-ジイソアミロキシエタン、
1. 3-ジイソアミロキシプロパン、
1. 3-ジイソネオベンチロキシエタン、
1. 3-ジネオベンチロキシプロパン、
2. 2-テトラメチレン-1, 3-ジメトキシプロパン、
2. 2-ベンタメチレン-1, 3-ジメトキシプロパン、
2. 2-ヘキサメチレン-1, 3-ジメトキシプロパン、
1. 2-ビス(メトキシメチル)シクロヘキサン、
2. 8-ジオキサスピロ[5.5]ウンデカン、
3. 7-ジオキサビシクロ[3.3.1]ノナン、
3. 7-ジオキサビシクロ[3.3.0]オクタン、
3. 3-ジイソブチル-1, 5-オキソノナン、
6. 6-ジイソブチルジオキシヘプタン、
1. 1-ジメトキシメチルシクロベンタン、
1. 1-ビス「ジメトキシメチル」シクロヘキサン、
1. 1-ビス「メトキシメチル」ビシクロ[2.2.1]ヘ
ブタン、
1. 1-ジメトキシメチルシクロベンタン、
2-メチル-2-メトキシメチル-1, 3-ジメトキシブ

ロパン、
2-シクロヘキシル-2-エトキシメチル-1,3-ジエトキシプロパン、
2-シクロヘキシル-2-メトキシメチル-1,3-ジエトキシプロパン、
2,2-ジイソブチル-1,3-ジメトキシシクロヘキサン、
2-イソブロビル-2-イソアミル-1,3-ジメトキシシクロヘキサン、
2-シクロヘキシル-2-メトキシメチル-1,3-ジエトキシシクロヘキサン、
2-イソブロビル-2-メトキシメチル-1,3-ジメトキシシクロヘキサン、
2-イソブチル-2-メトキシメチル-1,3-ジメトキシシクロヘキサン、
2-シクロヘキシル-2-エトキシメチル-1,3-ジエトキキクロヘキサン、
2-シクロヘキシル-2-エトキシメチル-1,3-ジエトキシシクロヘキサン、
2-イソブロビル-2-エトキシメチル-1,3-ジエト

キシシクロヘキサン、
2-イソプロビル-2-エトキシメチル-1,3-ジメトキシシクロヘキサン、
2-イソブチル-2-エトキシメチル-1,3-ジエトキシシクロヘキサン、
2-イソブチル-2-エトキシメチル-1,3-ジメトキシシクロヘキサン、
トリス（p-メトキシフェニル）ホスフィンなど
メチルフェニルビス（メトキシメチル）シラン、
ジフェニルビス（メトキシメチル）シラン、
メチルシクロヘキシリビス（メトキシメチル）
シラン、
ジ-t-ブチルビス（メトキシメチル）シラン、
シクロヘキシリ-t-ブチルビス（メトキシメチル）
シラン、
1-プロビル-t-ブチルビス（メトキシメチル）シランを例示することができる。
なお、本発明に係る固体状チタン触媒成分
[18]は、上記マグネシウム化合物、上記の二個以上
のエーテル結合を有する化合物、液状状態の

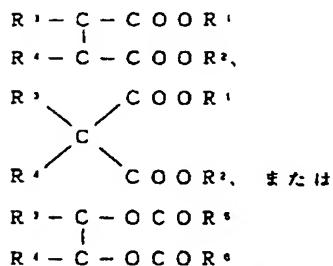
チタン化合物に加えて、担体化合物および後述の電子供与体(8)を用いこれらを接触させて調整してもよい。

このような担体化合物としては、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 B_2O_3 、 MgO 、 CaO 、 TiO_2 、 ZnO 、 ZrO_2 、 SnO_2 、 BaO 、 ThO_2 、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体などの樹脂などが用いられる。この中で Al_2O_3 、 SiO_2 、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体が好ましい。

また、電子供与体(a)は、必ずしも出発物質として使用する必要はなく、固体状チタン触媒成分〔1a〕隔壁の過程で生成させることもできる。

本発明に係る第2のオレフィン重合用触媒に含まれる固体状チタン触媒成分[1b]は、上記二個以上のエーテル結合を有する化合物以外の電子供与体(a)を用いて調製されている。このような電子供与体(a)としては、多価カルボン酸を特に好ましい例として挙げることができる。

このような多価カルボン酸としては、下記一般式



(ただし R¹は置換または非置換の炭化水素基
 R²、R³、R⁴は水素または置換または非置換の炭化水素基、R⁵、R⁶は、水素あるいは置換または非置換の炭化水素基であって、好ましくはその少なくとも一方は置換または非置換の炭化水素基であり、R³とR⁴は互いに連結されていてもよく、炭化水素基R¹～R⁶が置換されている場合の置換基は、N、O、Sなどの異原子を含み 例えは
 C—O—C、COOR、COOH、OH、
 SO₂H、—C—N—C—、NH₂などの基である)
 で表される骨格を有する化合物を例示できる。

このような、多価カルボン酸エステルとしては、
具体的には、コハク酸ジエチル、コハク酸ジブチ

ル、メチルコハク酸ジエチル、 α -メチルグルタル酸ジイソブチル、メチルマロン酸ジエチル、エチルマロン酸ジエチル、イソプロピルマロン酸ジエチル、ブチルマロン酸ジエチル、フェニルマロン酸ジエチル、ジエチルマロン酸ジエチル、ジブチルマロン酸ジエチル、マレイン酸モノオクチル、マレイン酸ジオクチル、マレイン酸ジブチル、ブチルマレイン酸ジブチル、ブチルマレイン酸ジエチル、 β -メチルグルタル酸ジイソブロピル、エチルコハク酸ジアルリル、フマル酸ジ-2-エチルヘキシル、イタコン酸ジエチル、シトラコン酸ジオクチルなどの脂肪族ポリカルボン酸エステル、1,2-シクロヘキサンカルボン酸ジエチル、1,2-シクロヘキサンカルボン酸ジイソブチル、テトラヒドロフタル酸ジエチル、ナジック酸ジエチルのような脂環族ポリカルボン酸エステル、フタル酸モノエチル、フタル酸ジメチル、フタル酸メチルエチル、フタル酸モノイソブチル、フタル酸ジエチル、フタル酸エチルイソブチル、フタル酸ジカーボビル、フタル酸ジイソブロピル、フタル酸ジローブチル、

フタル酸ジイソブチル、フタル酸ジn-ヘプチル、
フタル酸ジ-2-エチルヘキシル、フタル酸ジn-オク
チル、フタル酸ジネオベンチル、フタル酸ジアシ
ル、フタル酸ベンジルブチル、フタル酸ジフェニ
ル、ナフタリンジカルボン酸ジエチル、ナフタリ
ンジカルボン酸ジブチル、トリメリット酸トリエ
チル、トリメリット酸ジブチルなどの芳香族ポリ
カルボン酸エステル、3,4-フランジカルボン酸な
どの異筋環ポリカルボン酸エステルなどを好まし
い例として挙げることができる。

また、多価カルボン酸エステルの他の例としては、アジピン酸ジエチル、アジピン酸ジイソブチル、セバシン酸ジイソプロピル、セバシン酸ジ-ブチル、セバシン酸ジ-n-オクチル、セバシン酸ジ-2-エチルヘキシルなどの長鎖ジカルボン酸のエステルなどを挙げることができる。

電子供与体(a)として用いられる他の化合物としては、有機酸エステル、有機酸ハライド、有機酸無水物 エーテル、ケトン、第三アミン、亜リン酸エ斯特ル、リン酸エ斯特ル、リン酸アミド、カ

ルボン酸アミド、ニトリルなどを例示でき、具体的には、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトフェノン、ベンゾフェノン、シクロヘキサン、ベンゾキノンなどの炭素数3～15のケトン類；アセトアルデヒド、ブロビオンアルデヒド、オクチルアルデヒド、ベンズアルデヒド、トルアルデヒド、ナフトアルデヒドなどの炭素数2～15のアルデヒド類；ギ酸メチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ビニル、酢酸プロピル、酢酸オクチル、酢酸シクロヘキシル、ブロビオン酸エチル、酪酸メチル、吉草酸エチル、クロル酢酸メチル、ジクロル酢酸エチル、メタクリル酸メチル、クロトン酸エチル、シクロヘキサンカルボン酸エチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル、安息香酸ブチル、安息香酸オクチル、安息香酸シクロヘキシル、安息香酸フェニル、安息香酸ベンジル、トルイル酸メチル、トルイル酸エチル、トルイル酸アミル、エチル安息香酸エチル、アニス酸メチル、アニス酸エチル、エトキシ安息香酸エチル、アーブチロラク

トン、δ-バレロラクトン、クマリン、フタリド、炭酸エチレンなどの炭素数2～18の有機酸エステル類；アセチルクロリド、ベンゾイルクロリド、トルイル酸クロリド、アニス酸クロリドなどの炭素数2～15の酸ハライド類；メチルエーテル、エチルエーテル、イソプロピルエーテル、ブチルエーテル、アミルエーテル、テトラヒドロフラン、アニソール、ジフェニルエーテルなどの炭素数2～20のエーテル類；酢酸N,N-ジメチルアミド、安息香酸N,N-ジエチルアミド、トルイル酸N,N-ジメチルアミドなどの酰アミド類、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、トリベンジルアミン、テトラメチルエチレンジアミンなどの第三アミン類；アセトニトリル、ベンゾニトリル、トリニトリルなどのニトリル類などを例示することができ、これらの中では、カルボン酸エステルを用いることが好ましく、特に多価カルボン酸エステル、とりわけフタル酸エステル類を用いることが好ましい。これら化合物は2種以上併用することができる。

またこれら電子供与体(a)は、必ずしも出発物質として使用する必要はなく、固体状チタン触媒成分[(b)]調製の過程で生成させることもできる。

また、他に加えてもよい化合物としては、ハロゲン含有化合物、たとえば、

元素状態におけるハロゲン：たとえば塩素、臭素、ヨード

ハロゲン化水素：たとえば塩化水素、臭化水素およびヨウ化水素

ハロアルカン：たとえば四塩化炭素、クロロホルム、二塩化エタン、四塩化エタン、塩化メチレン、トリクロレン、塩化メチル、塩化エチル、塩化-n-ブチル、塩化-n-オクチル

非金属のオキシハロゲン化物：たとえば塩化スルフィル、塩化チオニル、塩化ニトロシル、オキシ塩化リン、ホスゲン

非金属のハロゲン化物：たとえば三塩化リン、五塩化リン

金属およびアンモニウムのハロゲン化物：たとえば塩化アルミニウム、塩化アンモニウム、

ハロゲン含有アルコール類：たとえば2-クロルエタノール、1-クロル-2-プロパノール、3-クロル-1-プロパノール、1-クロル-2-メチル-2-プロパノール、4-クロル-1-ブタノール、5-クロル-1-ペンタノール、6-クロル-1-ヘキサノール、3-クロル-1,2-ブロバンジオール、2-クロルシクロヘキサン、4-クロルベンズヒドロール、(m,o,p)-クロルベンジルアルコール、4-クロルカテコール、4-クロル-(m,o)-クレゾール、6-クロル-(m,o)-クレゾール、4-クロル-3,5-ジメチルフェノール、クロルハイドロキノン、2-ペンジル-4-クロルフェノール、4-クロル-1-ナフトール、(m,o,p)-クロルフェノール、p-クロル-α-メチルベンジルアルコール、2-クロル-4-フェニルフェノール、6-クロルチモール、4-クロルレゾルシン、2-ブロムエタノール、3-ブロム-1-プロパノール、1-ブロム-2-プロパノール、1-ブロム-2-ブタノール、2-ブロム-p-クレゾール、1-ブロム-2-ナフトール、6-ブロム-2-ナフトール、(m,o,p)-ブロムフェノール、4-ブロムレゾルシン、(m,o,p)-ブロムフェノール、p-イオ

ドフェノール: 2,2-ジクロルエタノール、2,3-ジクロル-1-プロパノール、1,3-ジクロル-2-プロパノール、3-クロル-1-(α -クロルメチル)-1-プロパノール、2,3-ジブロム-1-プロパノール、1,3-ジブロム-2-プロパノール、2,4-ジブロムフェノール、2,4-ジブロム-1-ナフトール: 2,2,2-トリクロルエタノール、1,1,1-トリクロル-2-プロパノール、 β,β,β -トリクロル-tert-ブタノール、2,3,4-トリクロルフェノール、2,4,5-トリクロルフェノール、2,4,6-トリクロルフェノール、2,4,6-トリブロムフェノール、2,3,5-トリブロム-2-ヒドロキシトルエン、2,3,5-トリブロム-4-ヒドロキシトルエン、2,2,2-トリフルオロエタノール、 α,α,α -トリフルオロ- α -クレゾール、2,4,6-トリイオドフェノール: 2,3,4,6-テトラクロルフェノール、テトラクロルハイドロキノン、テトラクロルビスフェノールA、テトラブロムビスフェノールA、2,2,3,3-テトラフルオロ-1-プロパノール、2,3,5,6-テトラフルオロフェノール、テトラフルオロレゾン、および

リヨードシラン、クロルトリフルオルシラン、ブロムトリヨードシラン、ブロムトリフルオルシラン、ジブロムジヨードシラン、ジブロムジフルオルシラン、トリブロムヨードシランネットリブロムフルオルシラン、ヨードトリアルオルシラン、ジヨードジフルオルシラン、トリヨードフルオルシランを例示でき、これらの中でも、テトラクロルシラン、テトラブロムシランネットリクロルブロムシラン、ジクロルジブロムシラン、クロルトリブロムシランが好ましく、最適なものはテトラクロルシランである。

また、ハロゲン含有ケイ素化合物としては

一般式 $R^1S_iX_n$ (上記式中 $n=1$) で示される化合物、たとえばメチルトリクロルシラン、エチルトリクロルシラン、n-およびi-プロピルトリクロルシラン、n-、i-、sec-およびtert-ブチルトリクロルシラン、n-およびi-アミルトリクロルシラン、n-ヘキシルトリクロルシラン、n-ヘプチルトリクロルシラン、n-オクチルトリクロルシラン、n-ドデシルトリクロルシラン、n-テトラデシルト

一般式 $R^1S_iX_n$ (式中 R^1 は炭素数1～16個の炭化水素基またはハロ炭化水素基を表し、Xはハロゲン原子を表し、 $0 \leq n \leq 3$ である) で示されるハロゲン含有ケイ素化合物を挙げることができる。

上記式で表わされるハロゲン含有ケイ素化合物としては、 R^1 が、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基であるハロゲン含有珪素化合物を好ましい例として例示でき、Xまたは R^1 が複数存在する場合、これらXまたは R^1 は同一であっても異なっていてもよい。

このようなハロゲン含有珪素化合物としては、一般式 S_iX_n (上記式中、 $n=0$) で示されるテトラハロシラン、具体的には、テトラハロシランは、テトラクロルシラン、テトラブロムシラン、テトラヨードシラン、テトラフルオロシラン、トリクロルブロムシラン、トリクロルヨードシラン、トリクロルフルオルシラン、ジクロルジブロムシラン、ジクロルジヨードシラン、ジクロルジフルオルシラン、クロルトリブロムシラン、クロルト

リクロルシラン、n-ヘキサデシルトリクロルシランなどの炭素原子数16個迄の飽和アルキル基を含むアルキルトリクロルシラン:

ビニルトリクロルシラン、イソブテニルトリクロルシランなどの炭素原子数1から4個の不飽和アルキル基を含む不飽和アルキルトリクロルシラン:

クロルメチルトリクロルシラン、ジクロルメチルトリクロルシラン、トリクロルメチルトリクロルシラン、(2-クロルエチル)トリクロルシラン、(1,2-ジブロムエチル)トリクロルシラン、トリフルオルメチルトリクロルシラン、(ビニル-1-クロル)トリクロルシランなどのハロアルキルまたは不飽和ハロアルキルトリクロルシラン;

シクロプロビルトリクロルシラン、シクロベンチルトリクロルシラン、シクロヘキセニルトリクロルシラン、3-シクロヘキセニルトリクロルシランなどの飽和または不飽和のシクロアルキルトリクロルシラン;

フェニルトリクロルシラン、2-、3-および4-ト

リルトリクロルシラン、ベンジルトリクロルシランなどのアリールまたはアラルキルトリクロルシラン;

メチルジフルオルクロルシラン、メチルフルオルジクロルシラン、エチルジフルオルクロルシラン、エチルフルオルジクロルシラン、n-および1-プロピルジフルオルクロルシラン、n-ブチルジフルオルクロルシラン、n-ブチルフルオルジクロルシラン;

フェニルジフルオルクロルシラン、メチルジクロルプロムシラン、エチルジクロルプロムシラン、メチルジクロルヨードシラン、(トリフルオルメチル)ジフルオルプロムシランなどのアルキルまたはハロアルキル混在トリハロシランなど;

一般式 $R^1, S : X$ (上記式中、n = 2) で示されるジアルキルジハロシラン、たとえばジメチルジクロルシラン、ジエチルジクロルシラン、ジ-n-および-1-プロピルジクロルシラン、ジ-n-、-1-、-sec-および-tert-ブチルジクロルシラン、ジ-n-および-1-アミルジクロルシラン、ジ-n-ヘキシ

ルジクロルシラン、ジ-n-ヘプチルジクロルシラン、ジ-n-オクチルジクロルシラン;

ジシクロアルキルジハロシラン、たとえばジシクロベンチルジクロルシラン、ジシクロヘキシリジクロルシラン、ジシクロヘキシリジプロムシラン、ジシクロヘキシリジヨードシラン、ジシクロヘキシリジフルオルシラン;

ジアリールまたはジアラルキルジハロシラン、たとえばジフェニルジクロルシラン、ジ-2-、-3-または-4-トリルジクロルシラン、ジベンジルジクロルシランなど;

一般式 $R^1, S : X$ (上記式中、n = 3) で示されるトリアルキルハロシラン、たとえばトリメチルクロルシラン、トリエチルクロルシラン、トリ(n-および1-プロピル)クロルシラン、トリ(n-ヘキシリ)クロルシラン、トリ(n-ヘプチル)クロルシラン、トリ(n-オクチル)クロルシラン、ジメチル(エチル)クロルシラン、メチル(ジエチル)クロルシラン;

トリアリールまたはトリアラルキルハロシラン、たとえばトリフェニルクロルシラン、トリ(2-、3-または4-トリル)クロルシラン、トリベンジルクロルシランなどが挙げられる。

これらの中でも、四塩化ケイ素 R¹ がメチル、エチルおよびフェニルのモノ、ジおよびトリクロルシランが好ましい。

さらに、本発明に係る固体状チタン触媒成分 [1a] の調製には、後述する有機金属化合物を用いてよい。

また、固体状チタン触媒成分 [1b] は、上記のマグネシウム化合物、液状状態のチタン化合物、電子供与体(a)に加えて、上記担体化合物、ハロゲン含有化合物および有機金属化合物を用い、これらを接触させて調製してもよい。

本発明に係る固体状チタン触媒成分 [1a] は、上記したようなマグネシウム化合物、二個以上のエーテル結合を有する化合物および液状状態のチタン化合物と、必要に応じて更にハロゲン含有化合物、担体化合物、電子供与体(b)、ハロゲン含有

化合物および有機金属化合物とを接触させて調製される。

そして、本発明では、これら化合物の接触工程中、上記マグネシウム化合物あるいは該マグネシウム化合物から誘導された成分は、上記複数のエーテル結合を有する化合物と、上記液状状態のチタン化合物の不存在下に接触させている。

このような固体状チタン触媒成分 [1a] の調製方法としては、特に制限はないが、例えば

(1) 上記マグネシウム化合物と、上記二個以上のエーテル結合を有する化合物を接触させて得られる化合物に液状状態のチタン化合物を接触させて、固体状チタン複合体を得る方法。

(2) 上記マグネシウム化合物と、上記液状状態のチタン化合物を接触させて得られた化合物に上記二個以上のエーテル結合を有する化合物を接触させて、固体状チタン複合体を得る方法。

(3) 上記マグネシウム化合物と、上記二個以上のエーテル結合を有する化合物と、上記ハロゲン含有化合物および/または有機金属化合物を接触

させて得られる化合物に、上記液状状態のチタン化合物を接触させて、固体状チタン複合体を得る方法。

(4) 上記マグネシウム化合物と、上記液状状態のチタン化合物を接触させて得られた化合物に、上記二個以上のエーテル結合を有する化合物と、ハロゲン含有化合物および／または有機金属化合物とを接触させて、固体状チタン複合体を得る方法。

(5) (1)～(4)の方法において、上記二個以上のエーテル結合を有する化合物のかわりに、上記二個以上のエーテル結合を有する化合物と電子供与体とを用いる方法。

(6) (1)～(5)の方法で得られた成分にさらに液状状態のチタン化合物をさらに接触させる方法。

(7) (1)～(5)の方法で得られた成分に、上記二個以上のエーテル結合を有する化合物をさらに反応させる方法。

などが例示できる。

ロゲン／チタン（原子比）は、2～100、好ましくは4～90であり、前記二個以上のエーテル結合を有する化合物／チタン（モル比）は0.07～100、好ましくは0.2～10であり、マグネシウム／チタン（原子比）は、2～100、好ましくは4～50であることが望ましい。

本発明で用いられる固体状チタン触媒成分[1b]は、上記したようなマグネシウム化合物および液状状態のチタン化合物と、電子供与体(a)と、必要に応じて更にハロゲン含有化合物、有機金属化合物および担体化合物とを接触させて調製される。

そして、本発明では、これら化合物の接触工程中、上記マグネシウム化合物あるいは該マグネシウム化合物から誘導された成分は、電子供与体(a)と、上記液状状態のチタン化合物の不存在下に接触させている。

このような固体状チタン触媒成分[1b]の調製方法としては、特に制限はないが、例えば

(1) 上記マグネシウム化合物と、電子供与体

このような方法によって、固体状チタン触媒成分[1a]を製造する際、マグネシウム化合物、液状状態のチタン化合物および上記二個以上のエーテル結合を有する化合物の使用量に付いては、その種類、接触条件、接触順序などによって異なるが、マグネシウム化合物のマグネシウム1モルに対し、液状状態のチタン化合物は、0.1モル～1000モル、特に好ましくは1モル～200モルの量で用いられ、上記二個以上のエーテル結合を有する化合物は、0.01モル～5モル、特に好ましくは0.1モル～1モルの量で用いられる。

これらの化合物を接触させる際の温度は、通常-70℃～200℃、好ましくは10℃～150℃である。

このようにして得られる固体状チタン触媒成分[1a]は、チタン、マグネシウムおよびハロゲンと、複数の原子を介して存在する二個以上のエーテル結合を有したエーテル化合物とを含有している。

この固体状チタン触媒成分[1a]において、ハ

(a)を接触させて得られる化合物に液状状態のチタン化合物を接触させて、固体状チタン複合体を得る方法。

(2) 上記マグネシウム化合物と、上記液状状態のチタン化合物を接触させて得られた化合物に、上記電子供与体(a)を接触させて、固体状チタン複合体を得る方法。

(3) 上記マグネシウム化合物と、電子供与体(a)と、上記ハロゲン含有化合物および／または有機金属化合物を接触させて得られる化合物に、上記液状状態のチタン化合物を接触させて、固体状チタン複合体を得る方法。

(4) 上記マグネシウム化合物と、上記液状状態のチタン化合物を接触させて得られた化合物に、上記電子供与体(a)と、ハロゲン含有化合物および／または有機金属化合物とを接触させて、固体状チタン複合体を得る方法。

(5) (1)～(4)の方法で得られた成分にさらに液状状態のチタン化合物をさらに接触させる方法。

(6) (1)～(5)の方法で得られた成分に、上記電子供与体(a)をさらに反応させる方法、などが例示できる。

このような方法によって、固体状チタン触媒成分[1b]を製造する際、マグネシウム化合物、液状状態のチタン化合物および電子供与体(a)の使用量について、その種類、接触条件、接触順序などによって異なるが、マグネシウム化合物のマグネシウム1モルに対し、液状状態のチタン化合物は0.1モル～1000モル、特に好ましくは1モル～200モルの量で用いられ、上記電子供与体(a)は、0.01モル～5モル、特に好ましくは0.1モル～1モルの量で用いられる。

これらの化合物を接触させる際の温度は、通常-70℃～200℃、好ましくは10℃～150℃である。

このようにして得られる固体状チタン触媒成分[1b]は、チタン、マグネシウムおよびハロゲンと、電子供与体(a)とを含有している。

この固体状チタン触媒成分[1b]において、ハ

ロゲンであり、nは1～3である)で示される有機アルミニウム化合物を例示することができる。

上記式において、R_nは炭素数1～12の炭化水素基たとえばアルキル基、シクロアルキル基またはアリール基であるが、具体的には、メチル基、エチル基、n-ブロピル基、イソブロピル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、トリル基などである。

このような有機アルミニウム化合物としては、具体的には以下のようないかれる。

トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリ2-エチルヘキシルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム。

イソブレニルアルミニウムなどのアルケニルアルミニウム。

ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジイソブロピルアルミニウム

クロゲン/チタン(原子比)は、2～100、好ましくは4～90であり、電子供与体(a)/チタン(モル比)は、0.07～100、好ましくは0.2～10であり、マグネシウム/チタン(原子比)は、2～100、好ましくは4～50であることが望ましい。

本発明に係るオレフィン重合用触媒は、このようにして得られた固体状チタン触媒成分[1a]と、周期律表の第Ⅰ族～第Ⅳ族から選択される金属を含む有機金属化合物触媒成分[Ⅱ]とを含んでいる。

第Ⅰ図に、本発明に係るオレフィン重合用触媒の調製工程の説明図を示す。

このような有機金属化合物触媒成分[Ⅱ]としては、例えば有機アルミニウム化合物、Ⅰ族金属とアルミニウムとの錯アルキル化合物、Ⅱ族金属の有機金属化合物などを用いることができる。

このような有機アルミニウム化合物としては、たとえばR_nAlX_{3-n}。(式中、R_nは炭素数1～12の炭化水素基であり、Xはハロゲンまたは

クロリド、ジイソブチルアルミニウムクロリド、ジメチルアルミニウムプロミドなどのジアルキルアルミニウムハライド。

メチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、イソブロピルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキプロミドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド。

メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、イソブロピルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジプロミドなどのアルキルアルミニウムジハライド。

ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのアルキルアルミニウムハイドライド。

また有機アルミニウム化合物として、R_nAlY_{3-n}。(式中R_nは上記と同様であり、Yは-OR₁基、-OSiR₁基、-OAlR₁基、-NR₂基、-SiR₁R₂基または

$-NAlR^n$: 基であり、 n は1~2であり、
 $\begin{array}{c} | \\ R^o \end{array}$
 R^o 、 R^o 、 R^o および R^o はメチル基、エチル基、イソブロピル基、イソブチル基、シクロヘキシリ基、フェニル基などであり、 R^o は水素、メチル基、エチル基、イソブロピル基、フェニル基、トリメチルシリル基などであり、 R^o および R^o はメチル基、エチル基などである)で示される化合物を用いることもできる。

このような有機アルミニウム化合物としては、具体的には、以下のような化合物が用いられる。

(1) $R^o_A1(OR^o)$...

ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジイソブチルアルミニウムメトキシドなど、

(ii) $R^o_A1(OSiR^o_2)$...

$Et_2Al(OSiMe_3)$

$(iso-Bu)_2Al(OSiMe_3)$

$(iso-Bu)_2Al(OSiEt_2)$ など、

(iii) $R^o_A1(OAR^o_2)$...

できる。

I族金属とアルミニウムとの錯アルキル化物としては、一般式



(但し、 M^+ はLi⁺、Na⁺、K⁺であり、 R^o は炭素数1~15の炭化水素基である)

で表される化合物を例示でき、具体的には、 $LiAl(C_2H_5)_4$ 、 $LiAl(C_2H_5)_3$ などを挙げることができる。

II族金属の有機金属化合物としては、一般式

$R^o_R^oM^+_2$ (但し、 R^o 、 R^o は炭素数1~15の炭化水素基あるいはハロゲンであり、互いに同一でも異なるっていてもよいが、いずれもハロゲンである場合は除く。 M^+ はMg²⁺、Zn²⁺、Cd²⁺である)で表される化合物例示でき、具体的には、ジエチル亜鉛、ジエチルマグネシウム、ブチルエチルマグネシウム、エチルマグネシウムクロリド、ブチルマグネシウムクロリドなどを挙げることができる。

これらの化合物は、2種以上混合して用いることもできる。

$Et_2AlOAlEt_2$
 $(iso-Bu)_2AlOAl(iso-Bu)_2$ など、
(iv) $R^o_A1(NR^o_2)$...
 Me_2AlNEt_2
 $Et_2AlNHMe$
 $Me_2AlNHEt$
 $Et_2AlN(Me_2Si)_2$
 $(iso-Bu)_2AlN(Me_2Si)_2$ など、
(v) $R^o_A1(SiR^o_2)$...
 $(iso-Bu)_2AlSiMe_3$ など、
(vi) $R^o_A1(NAlR^o_2)$...
 $\begin{array}{c} | \\ R^o \end{array}$
 $Et_2AlNAlEt_2$
 $\begin{array}{c} | \\ Me \end{array}$
 $(iso-Bu)_2AlNAl(iso-Bu)_2$ など。

上記のような有機アルミニウム化合物として、 R^o_A1 、 $R^o_A1(OR^o)$...、 $R^o_A1(OAlR^o_2)$...で表わされる有機アルミニウム化合物を好適な例として挙げることが

また、このような有機金属化合物触媒成分〔Ⅱ〕には、必要に応じて、上記二個以上のエーテル結合を有する化合物および電子供与体(b)を用いてもよく、このような電子供与体(b)は、前述した電子供与体(a)や好ましくは有機ケイ素化合物を用いることができる。有機ケイ素化合物は、例えば下記一般式で表すようなものである。

$R^oSi(OR^o)_3$...

[式中、 R^o および R^o は炭化水素基であり、 $0 < n < 4$ である]

上記のような一般式で示される有機ケイ素化合物としては、具体的には、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジイソブロピルジメトキシシラン、t-ブチルメチルジメトキシシラン、t-ブチルメチルジエトキシシラン、t-アミルメチルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ビスロトリルジメトキシシラン、ビスロ-トリルジメトキシシラン。

シシラン、ビスp-トリルジメトキシシラン、ビスp-トリルジエトキシシラン、ビスエチルフェニルジメトキシシラン、ジシクロヘキシルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシラン、テシリトリメトキシシラン、テシリトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、アーフロルプロピルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、t-ブチルトリエトキシシラン、n-ブチルトリエトキシシラン、iso-ブチルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、アーアミノブロピルトリエトキシシラン、クロルトリエトキシシラン、エチルトリイソブロボキシシラン、ビニルトリブトキシシラン、シクロヘキシルトリメトキシシラン、シクロヘキシルトリエトキシシラン、2-ノルボルナントリメトキシシラン、2-ノルボル

ナントリエトキシシラン、2-ノルボルナンメチルジメトキシシラン、ケイ酸エチル、ケイ酸ブチル、トリメチルフェノキシシラン、メチルトリアリロキシ(allyloxy)シラン、ビニルトリス(β-メトキエトキシシラン)、ビニルトリアセトキシシラン、ジメチルチトラエトキシジロキサン；

シクロベンチルトリメトキシシラン、2-メチルシクロベンチルトリメトキシシラン、2,3-ジメチルシクロベンチルトリメトキシシラン、シクロベンチルトリエトキシシラン；

ジシクロベンチルジメトキシシラン、ビス(2-メチルシクロベンチル)ジメトキシシラン、ビス(2,3-ジメチルシクロベンチル)ジメトキシシラン、ジシクロベンチルジエトキシシラン；

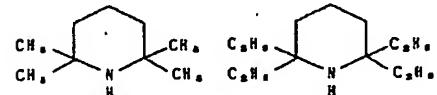
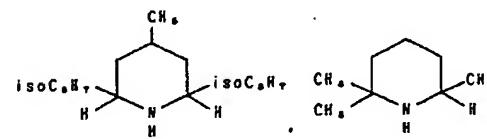
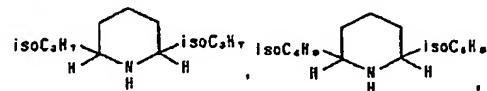
トリシクロベンチルメトキシシラン、トリシクロベンチルエトキシシラン、ジシクロベンチルメチルメトキシシラン、ジシクロベンチルエチルメトキシシラン、ジシクロベンチルメチルエトキシシラン、シクロベンチルジメチルメトキシシラン、シクロベンチルジエチルメトキシシラン、シクロ

ベンチルジメチルエトキシシランが用いられる。

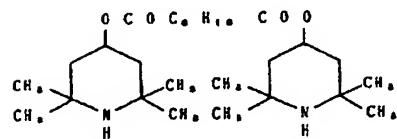
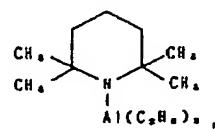
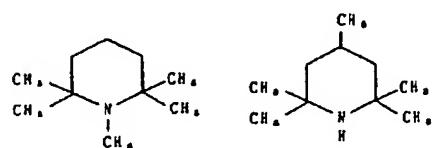
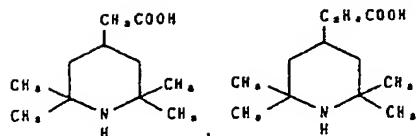
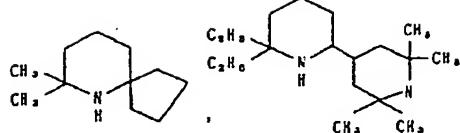
このうちエチルトリエトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシラン、t-ブチルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ビニルトリブトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、ビスp-トリルジメトキシシラン、p-トリルメチルジメトキシシラン、ジシクロヘキシルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、2-ノルボルナントリエトキシシラン、2-ノルボルナンメチルジメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジシクロベンチルジメトキシシラン、ヘキセニルトリメトキシシラン、シクロベンチルトリエトキシシラン、トリシクロベンチルメトキシシラン、シクロベンチルジメチルメトキシシランなどが好ましく用いられる。

また、これら有機ケイ素化合物以外に用いることができる電子供与体(b)としては、塩素含有化合物、他の鐵素含有化合物、磷含有化合物などを挙げができる。

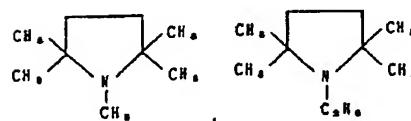
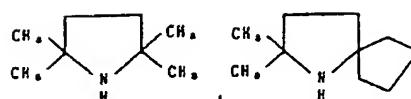
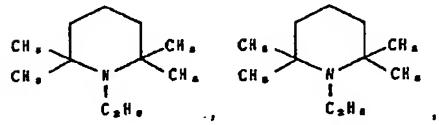
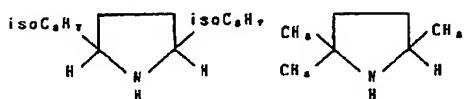
このような塩素含有化合物としては、具体的には、以下に示すような化合物を用いることができる。



— 127 —



などの2,6-置換ビペリジン類:



などの2,5-置換ビペリジン類:

N,N,N',N'-テトラメチルメチレンジアミン、
N,N,N',N'-テトラエチルメチレンジアミン
などの置換メチレンジアミン類:

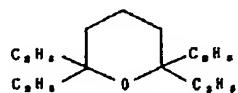
1,3-ジベンジルイミダゾリジン、1,3-ジベ
ンジル-2-フェニルイミダゾリジンなどの置換メ
チレンジアミン類など。

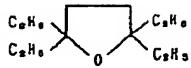
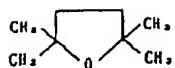
焼素含有化合物としては、具体的には、以下に示
すようなアリシン酸エステル類を用いることができる。

る。

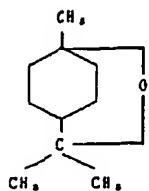
トリエチルホスファイト、トリ*n*-プロピルホス
ファイト、トリイソプロピルホスファイト、トリ
n-ブチルホスファイト、トリイソブチルホスファ
イト、ジエチルローブチルホスファイト、ジエチル
フェニルホスファイトなどのアリシン酸エステル類
など。

また、酸素含有化合物としては、以下に示すよ
うな化合物を用いることができる。





などの2,6-置換テトラヒドロピラン類:



などの2,5-置換テトラヒドロピラン類など。

本発明に係る第2のオレフィン重合用触媒は、上記したような固体状チタン触媒成分[Ⅰa]および有機金属化合物触媒成分[Ⅱ]と、複数の原子を介して存在する二個以上のエーテル結合を有した化合物[Ⅲ]とを含んでいる。

第2図に、本発明に係る第2のオレフィン重合用触媒の調製工程の説明図を示す。

このような有機金属化合物触媒成分[Ⅱ]としては、例えば本発明に係る第1のオレフィン重合

用触媒の調製に用いられるのと同様の有機アルミニウム化合物、Ⅰ族金属とアルミニウムとの錯アルキル化合物、Ⅱ族金属の有機金属化合物などを挙げることができる。

上記したような二個以上のエーテル結合を有した化合物[Ⅲ]としては、本発明に係る第1の固体状チタン触媒成分[Ⅰa]の調製に用いられるのと同様の二個以上のエーテル結合を有する化合物が用いられる。

また、本発明に係る第2のオレフィン重合用触媒は、上記二個以上のエーテル結合を有する化合物[Ⅲ]以外に、電子供与体を含んでいてもよく、このような電子供与体としては、例えば本発明に係る第1のオレフィン重合用触媒の調製に必要に応じて用いられた電子供与体(b)を必要に応じて用いることができる。

本発明に係る第1のオレフィンの重合方法は、本発明に係る第1のオレフィン重合用触媒を用いてオレフィンの重合をおこなう。

また、本発明に係る第2のオレフィンの重合方

法は、本発明に係る第2のオレフィン重合用触媒を用いてオレフィンの重合をおこなう。

本発明に係る第1および第2のオレフィンの重合方法ではオレフィン重合用触媒にα-オレフィンを予偏重合させておくことが好ましい。この予偏重合は、オレフィン重合用触媒1g当たり0.1～1000g好ましくは0.3～500g、特に好ましくは1～200gの量でα-オレフィンを予偏重合させることにより行なわれる。

予偏重合では、本重合における系内の触媒濃度よりも高い濃度の触媒を用いることができる。

予偏重合における固体状チタン触媒成分[Ⅰ]の濃度は、液状媒体1リットル当たり、チタン原子換算で、通常約0.001～200ミリモル、好ましくは約0.01～50ミリモル、特に好ましくは0.1～20ミリモルの範囲とすることが望ましい。

有機金属化合物触媒成分[Ⅱ]の量は、固体状チタン触媒成分[Ⅰa]または[Ⅰb]1g当たり0.1～1000g好ましくは0.3～500gの

重合体が生成するような量であればよく、固体状チタン触媒成分[Ⅰa]または[Ⅰb]中のチタン原子1モル当たり、通常約0.1～300モル、好ましくは約0.5～100モル、特に好ましくは1～50モルの量であることが望ましい。

予偏重合では、必要に応じて上記二個以上のエーテル結合を有する化合物ないし電子供与体(b)を用いることもでき、この際これら成分は、固体状チタン触媒成分[Ⅰa]または[Ⅰb]中のチタン原子1モルに当り、0.1～50モル、好ましくは0.5～30モル、さらに好ましくは1～10モルの量で用いられる。

予偏重合は、不活性炭化水素媒体にオレフィンおよび上記の触媒成分を加え、温和な条件下に行なうことができる。

この際用いられる不活性炭化水素媒体としては、具体的には、プロパン、ブタン、ベンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素;

シクロヘンタン、シクロヘキサン、メチルシク

ロベンタンなどの脂環族炭化水素:

ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素;

エチレンクロリド、クロルベンゼンなどのハログン化炭化水素、あるいはこれらの混合物などを挙げることができる。これらの不活性炭化水素媒体のうちでは、とくに脂肪族炭化水素を用いることが好ましい。このように不活性炭化水素媒体を用いる場合、予偏重合はバッチ式で行なうことが好ましい。一方、オレフィン自体を溶媒に予偏重合を行なうこともできるし、実質的に溶媒のない状態で予偏重合することもできる。この場合には予偏重合は連続的に行なうことが好ましい。

予偏重合で使用されるオレフィンは、後述する本重合で使用されるオレフィンと同一であっても、異なっていてもよく、具体的には、プロピレンであることが好ましい。

予偏重合の際の反応温度は、通常約-20～+100℃、好ましくは約-20～+80℃、さらに好ましくは0～+40℃の範囲であることが

1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、テトラシクロドデセン、2-メチル-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレンなどを挙げることができる。

本発明の重合方法においては、これらのオレフィンを単独で、あるいは組み合わせて使用することができる。さらにステレン、アリルベンゼン等の芳香族ビニル化合物、ビニルシクロヘキサンなどの脂環族ビニル化合物、6-メチル1,6-オクタジエン、7-メチル-1,6-オクタジエン、6-エチル-1,6-オクタジエン、6-プロピル-1,6-オクタジエン、6-ブチル-1,6-オクタジエン、6-メチル-1,6-ノナジエン、7-メチル-1,6-ノナジエン、6-エチル-1,6-ノナジエン、7-エチル-1,6-ノナジエン、6-メチル-1,6-デカジエン、7-メチル-1,6-デカジエン、6-メチル-1,6-ウンデカジエン、イソブレン、ブタジエンなどのジエン類などの共役ジエンや非共役ジエンのような多不飽和結合を有する化合物

を好ましい。

なお、予偏重合においては、水素のような分子量調節剤を用いることもできる。このような分子量調節剤は、135℃のデカルブン中で測定した予偏重合により得られる重合体の極限粘度[η]が約0.2 dl/g以上、好ましくは約0.5～1.0 dl/gになるような量で用いることが好ましい。

予偏重合は、上記のように、固体状チタン触媒成分[Ⅰ]1g当り約0.1～1000g、好ましくは約0.3～500g、特に好ましくは1～200gの重合体が生成するように行なうことが好ましい。予偏重合量をあまり多くすると、オレフィン重合体の生産効率が低下することがある。

予偏重合は回分式あるいは連続式で行なうことができる。

本重合において使用することができるオレフィンとしては、エチレン、および炭素数が3～20のマークオレフィン、たとえばプロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、

を重合原料として用いることもできる。

本発明では、重合は溶解重合、懸滴重合などの液相重合法あるいは気相重合法いずれにおいても実施できる。

本重合がスラリー重合の反応形態を探る場合、反応溶媒としては、上述の不活性炭化水素を用いることもできるし、反応温度において液状のオレフィンを用いることもできる。

本発明の重合方法においては、固体状チタン触媒成分[Ⅰa]または[Ⅰb]は、重合容積1当りTi原子に換算して、通常は約0.001～0.5ミリモル、好ましくは約0.005～0.1ミリモルの量で用いられる。また、有機金属化合物[Ⅱ]は、重合系中の予偏重合触媒成分中のチタン原子1モルに対し、金属原子が、通常約1～2000モル、好ましくは約5～500モルとなるような量で用いられる。

本発明に係る第2の重合方法においては、上記二個以上のエーテル結合を有する化合物[Ⅲ]は、[Ⅱ]成分の金属原子1モルに対し、通常

0.001～1.0モル、好ましくは0.07～2モルとなるような量で用いられる。

本重合時に、水素を用いれば、得られる重合体の分子量を調節することができ、メルトフロー率の大きい重合体が得られる。

本発明において、オレフィンの重合温度は、通常、約20～200℃、好ましくは約50～150℃に、圧力は、通常、常圧～100kPa/m²、好ましくは約2～50kPa/m²に設定される。本発明の重合方法においては、重合を、回分式半連続式、連続式の何れの方法においても行なうことができる。さらに重合を、反応条件を変えて2段以上に分けて行なうこともできる。

このようにして得られたオレフィンの重合体は単独重合体、ランダム共重合体およびブロック共重合体などのいずれであってもよい。

上記のようなオレフィン重合用触媒を用いてオレフィンの重合特にプロピレンの重合を行なうと、沸騰ヘプタン抽出残渣で示されるアイソタクチックインデンクス(I.I)が70%以上好ましくは

85%以上特に好ましくは95%以上であるプロピレン系重合体が得られる。この際上記二個以上のエーテル結合を有する化合物もしくは電子供与体の量を調節することによって、立体規則性を容易に制御することができる。

なお、本発明では、オレフィン重合用触媒は、上記のような各成分以外にも、オレフィン重合に有用な他の成分を含むことができる。

発明の効果

本発明に係るオレフィン重合用固体状チタン触媒成分[Ⅰa]は、一般式X_nMg(O_nR)_{2-n}(式中、Xはハロゲン、Rは炭化水素基であり、nは0≤n<2である)で表わされるマグネシウム化合物と、複数の原子を介して存在する二個以上のエーテル結合を有する化合物と、液状状態のチタン化合物とを接触させて得られ。

これら化合物の接触工程中、上記マグネシウム化合物あるいは該マグネシウム化合物から誘導された成分を、上記複数のエーテル結合を有する化合物と、上記液状状態のチタン化合物の不存在下

に接触させる工程を含んで形成される、チタン、マグネシウム、ハロゲンおよび上記二個以上のエーテル結合を有する化合物を含んでいる。

したがって、この固体状チタン触媒成分[Ⅰa]によれば、重合時に電子供与体を用いなくても、触媒活性が高く、かつ得られた重合体の立体特異性が高いオレフィン重合用触媒を得ることが可能であり、さらに重合時に上記二個以上のエーテル結合を有する化合物および他の電子供与体を用いることにより、一層触媒活性が高く、かつ立体特異性の高い重合体を得られるオレフィン重合用触媒を製造することができる。

本発明に係る第1のオレフィン重合用触媒は、上記固体状チタン触媒成分[Ⅰa]と、周期律表の第1族～第Ⅳ族から選択される金属を含む有機金属化合物触媒成分[Ⅱ]とを含んでおり、また、本発明に係る第1のオレフィンの重合方法は、エチレンおよびα-オレフィンから選択される單量体を、上記オレフィン重合用触媒を用いて重合あるいは共重合している。したがって、本発明に第

1の係るオレフィン重合用触媒および第1のオレフィンの重合方法によれば、触媒活性が高く効率よく重合反応を行える他、立体特異性が高い重合体を得ることができる。

本発明に係る第2のオレフィン重合用触媒は、一般式X_nMg(O_nR)_{2-n}(式中、Xはハロゲン、Rは炭化水素基であり、nは0≤n<2である)で表わされるマグネシウム化合物と、電子供与体(a)と、液状状態のチタン化合物とを接触させて得られ。

これら化合物の接触工程中、上記マグネシウム化合物あるいは該マグネシウム化合物から誘導された成分は、電子供与体(a)と、上記液状状態のチタン化合物の不存在下に接触させる工程を含んで形成される。

チタン、マグネシウム、ハロゲンおよび上記電子供与体(a)を含む固体状チタン触媒成分[Ⅰb]と、周期律表の第1族～第Ⅳ族から選択される金属を含む有機金属化合物触媒成分[Ⅱ]と、複数の原子を介して存在する二個以上のエーテル結合

を有する化合物〔Ⅲ〕とを含んでおり、また、本発明に係る第2のオレフィンの重合方法は、エチレンおよびヨーオレフィンから選択される单量体を、上記オレフィン重合用触媒を用いて重合あるいは共重合している。したがって、本発明に係る第2のオレフィン重合用触媒および重合方法によれば、触媒活性が高く効率よく重合反応を行える他、立体特異性が高い重合体を得ることができる。

以下、本発明を実施例により説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

実施例1

[固体状チタン触媒成分(A)の調製]

空素置換した、搅拌装置付の反応器にジエトキシマグネシウム3gを投入し、これに2-イソペンチル-2-イソプロピル-1,3-ジメトキシプロパン(IPAMP)6.03mlおよび四塩化珪素37.5mlを加えて40℃に加温し、1時間保持した。これを通過した後、四塩化チタン120mlを加え、100℃に加熱し、2時間保持した。これを100℃で通過し、熱デカンで2回洗浄した後

量は203.6g、沸騰ヘブタンによる抽出残率は95.96%、MFRは6.9dg/分であった。一方、液相部の濃縮によって、溶媒可溶性重合体10.3gを得た。従って、活性は14.300g-PP/mm-T1であり、全体におけるII(t-I.I.)は91.3%であった。

実施例2

CMMMSの代わりにIPAMPを用いた以外は、実施例1と同様にして重合を行った。

結果を表1に示した。

実施例3

[固体状チタン触媒成分(B)の調製]

IPAMPの代わりにジイソブチルフタレート(DIBP)を7.59ml用いた以外は、実施例1と同様にして固体状チタン触媒成分(B)を得た。その組成はチタン1.3重量%、マグネシウム21重量%、珪素6.5重量%、DIBP 7.55重量%であった。

[重合]

固体状チタン触媒成分(B)を用いた以外は、

四塩化チタン120mlを加え、110℃に加熱し、2時間保持した。この後110℃で通過し、熱デカンで2回洗浄し、さらにn-ヘキサンで5回洗浄し、固体状チタン触媒成分(A)を得た。

その組成はチタン3.4重量%、マグネシウム1.8重量%、珪素6.0重量%、IPAMP 10.2重量%であった。

[重合]

内容積2リットルのオートクレーブに精製n-ヘキサン750mlを挿入し、40℃、プロピレン雰囲気にてトリエチアルミニウム0.75ミリモル、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン(CMMS)0.075ミリモルおよび固体状チタン触媒成分(A)をチタン原子換算で0.015ミリモルTiを挿入した。

60℃に加温後、水素200mlを導入し、70℃に昇温してこれを2時間保持して重合を行った。重合中の圧力は7kg/cm²Gに保った。重合終了後精製固体を含むスラリーを通過し、白色粉末と液相部に分離した。乾燥後の白色粉末状重合体の收

実施例2と同様にして重合を行った。

結果は表1に示した。

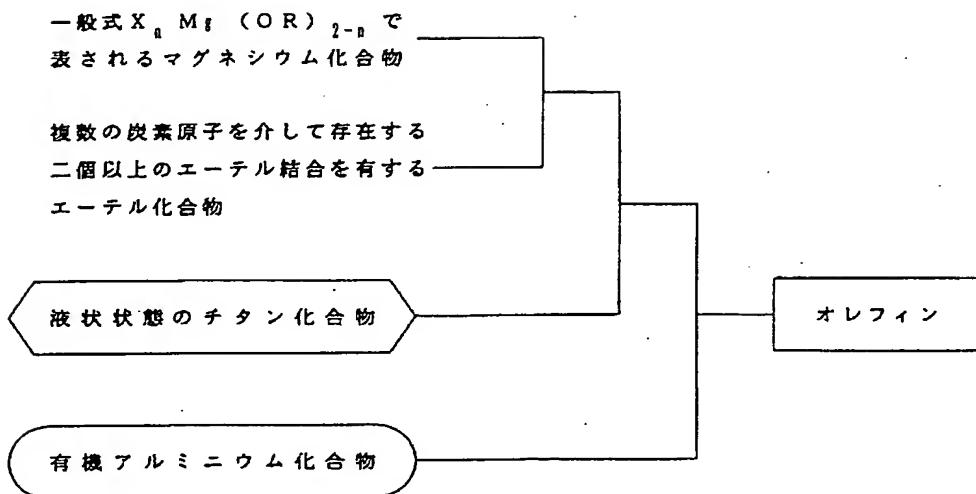
実施例番号	電子供与体	活性性 g-PP/μM-Ti	t-I.I. (%)	MFR dl/min.	見かけ粘度 g/ml
実施例1	C M M S	1 4 , 3 0 0	9 1 . 3	6 . 9	0 . 3 9
実施例2	I P A M P	9 , 4 0 0	9 2 . 8	1 1 . 0	0 . 3 6
実施例3	I P A M P	1 2 , 7 0 0	9 3 . 2	9 . 6	0 . 3 9

4. 図面の簡単な説明

第1、2図は、本発明に係るオレフィン重合用触媒の調製工程の説明図である。

特許出願人 三井石油化学工業株式会社
代理人 弁理士 鈴木俊一郎

第一 図



第二 図

一般式 $X_1 M_1 (O R)_2 \dots$ で
表されるマグネシウム化合物

電子供与体

液状状態のチタン化合物

オレフィン

有機アルミニウム化合物

複数の炭素原子を介して存在する
二個以上のエーテル結合を有する
エーテル化合物

手 布 神 田 正

平成3年11月11日

特許庁長官 深 沢 亘 駿

1. 事件の表示

平成2年 特許願 第212,224号
平成2年8月10日提出の特許願 (6)

2. 発明の名称

オレフィン重合用固体状チタン触媒成分、
オレフィン重合用触媒およびオレフィンの
重合方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人
名 称 三井石油化学工業株式会社

4. 代 理 人 (郵便番号 141)

住 所 東京都品川区西五反田二丁目19番2号
荒久ビル3階
[電話03(3491)8181]

氏 名 8199 弁理士 鈴木俊一

5. 補正命令の日付

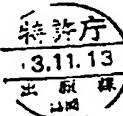
自 発 補 正

6. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

7. 補正の内容

別紙の通り(補正の対象の欄に記載した事項以外は
内容に変更なし。)



補正の内容

(1) 明細書第18頁第3行目において
「テトラハロゲン化チタン」
とあるのを
「テトラハロゲン化チタン」
と補正する。

(2) 明細書第18頁第7行目において
「希釈して用いて用いてもよい。」
とあるのを
「希釈して用いてもよい。」
と補正する。

(3) 明細書第23頁第1行目において
「2,3-ジフェニル-1-ジエトキシブタン、」
とあるのを
「2,3-ジフェニル-1,4-ジエトキシブタン、」
と補正する。

(4) 明細書第23頁第4行目において
「2,3-ジシクロヘキシル-1,4-ジエトキシブタン、」とあるのを削除する。

(5) 明細書第24頁第2行目において

「トリス(*p*-メトキシフェニル)ホスフィン、」
と補正する。

(10) 明細書第26頁第17行目において、
「を例示することができる。」
とあるのを
「などを例示することができる。」
と補正する。

(11) 明細書第27頁第17行目において、
「多価カルボン酸」
とあるのを
「多価カルボン酸エステル」
と補正する。

(12) 明細書第27頁第19行目において、
「多価カルボン酸」
とあるのを
「多価カルボン酸エステル」
と補正する。

(13) 明細書第30頁第19行目において、
「エーテル、ケトン、第三アミン、」
とあるのを

「1,3-ジイソアミロキシエタン、」
とあるのを
「1,2-ジイソアミロキシエタン、」
と補正する。

(6) 明細書第24頁第4行目において
「1,3-ジイソネオベンチロキシエタン、」
とあるのを
「1,2-ジイソネオベンチロキシエタン、」
と補正する。

(7) 明細書第24頁第15行目において
「1,1-ジメトキシメチルシクロヘキサン、」
とあるのを
「1,1-ビス(メトキシメチル)シクロヘキサン、」
と補正する。

(8) 明細書第24頁第19行目において
「1,1-ジメトキシメチルシクロヘキサン、」とあるのを削除する。

(9) 明細書第26頁第8行目において、
「トリス(*p*-メトキシフェニル)ホスフィンなど」
とあるのを

「エーテル、ケトン、アルデヒド、第三アミン、」
と補正する。

(14) 明細書第33頁第20行目において、
「塩化アルミニウムネ」
とあるのを
「塩化アルミニウム、」
と補正する。

(15) 明細書第35頁第3行目から4行目において、
「3-クロル-1-(α -クロルメチル)-1-プロパンオール、」
とあるのを
「3-クロル-1-(α -クロルメチル)-1-プロパンオール、」
と補正する。

(16) 明細書第37頁第4行目において、
「トリブロムヨードシランネ」
とあるのを
「トリブロムヨードシラン、」
と補正する。

(11) 明細書第37頁第8行目において、

「テトラブロムシランネ」

とあるのを

「テトラブロムシラン、」

と補正する。

(18) 明細書第49頁第15行目から16行目に
おいて、

「トリアルキルアルミニウム。」

とあるのを

「トリアルキルアルミニウム。」

と補正する。

(19) 明細書第50頁第1行目において、
「ジイソブチルアルミニウムクロリド、」

とあるのを

「ジイソブチルアルミニウムクロリド、」

と補正する。

(20) 明細書第53頁第11行目において、

「R₁ R₂ M₂」

とあるのを

「R¹ R² M₂」

と補正する。

(21) 明細書第53頁第15行目において、

「表される化合物例示でき、」

とあるのを

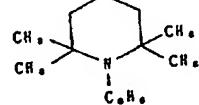
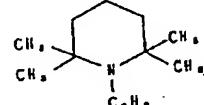
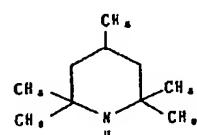
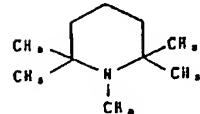
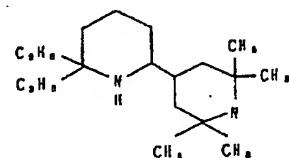
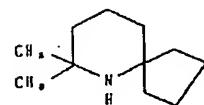
「表される化合物を例示でき、」

と補正する。

(22) 明細書第55頁第6行目において、
「エチルトリエトキシシラン、」とあるのを削除
する。

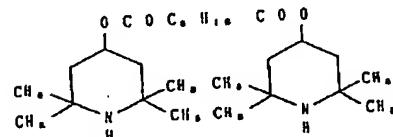
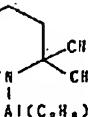
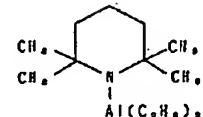
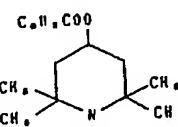
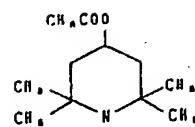
(23) 明細書第59頁を下記のように補正する。

「

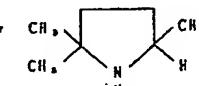
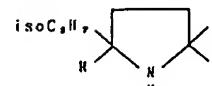


(24) 明細書第60頁を下記のように補正する。

「



などの2,6-置換ビペリジン類：



(25) 明細書第61頁下から4行目から3行目に
おいて、

「置換メチレンジアミン類など。」

とあるのを

「置換イミダゾリジン類など。」

と補正する。

(26) 明細書第70頁第10行目において、

「重合容積1当り」

とあるのを

「重合容積1リットル当り」

と補正する。

(27) 明細書第70頁第13行目から14行目に
おいて、

「有機金属化合物〔II〕は、」

とあるのを

「有機金属化合物触媒成分〔II〕は、」

と補正する。

(28) 明細書第73頁第20行目から第74頁第
1行目において、

「本発明に係るオレフィン重合用触媒」

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成11年(1999)2月9日

【公開番号】特開平4-96910

【公開日】平成4年(1992)3月30日

【年通号数】公開特許公報4-970

【出願番号】特願平2-212224

【国際特許分類第6版】

C08F 10/00

4/654 MFG

【F1】

C08F 10/00

4/654 MFG

手 税金 手續 正 席

特許庁長官 嘱

平成9年7月24日

補正の内容

(1) 特許請求の範囲を下記の通り補正する。

特許請求の範囲

1) 一般式 $X.Mg(OR)_{n-2}$ (式中、Xはハロゲン、Rは炭化水素基であり、nは2より2である)で表わされるマグネシウム化合物と、複数の原子を介して存在する二個以上のエーテル結合を有する化合物と、液状状態のチタン化合物とを接着させて得られ、

これら化合物の焼成工程中、上記マグネシウム化合物あるいは該マグネシウム化合物から脱離された成分を、上記複数のエーテル結合を有する化合物と、上記液状状態のチタン化合物の不存在下に密接させる工程を含んで形成される。

チタン、マグネシウム、ハロゲンおよび上記二個以上のエーテル結合を有する化合物を含むことを特徴とするオレフィン重合用固体状チタン触媒成分。

2) 上記二個以上のエーテル結合を有する化合物が、複数の炭素原子を介して存在する二個以上のエーテル結合を有する化合物であることを特徴とする請求項第1項に記載のオレフィン重合用固体状チタン触媒成分。

3) 上記二個以上のエーテル結合を有する化合物が、下記式、



(ただし式中、nは2より10の整数であり、R'~R''は炭素、水素、酸素、ハロゲン、窒素、硫黄、リン、ホウ素およびケイ素から選択される少なくとも1個の元素を有する炭換基であり、任意のR'~R''は共通してベンゼン環以外の環を形成してもよく、また主鎖中には炭素以外の原子が含まれていてもよい)で表わされることを特徴とする請求項第3項に記載のオレフィン重合用固体状チタン触媒成分。

4) [Ia] 一般式 $X.Mg(OR)_{n-2}$ (式中、Xはハロゲン、Rは炭化水素基

1. 事件の表示
平成2年 特許願 第212224号2. 補正をする者
事件との関係 申請出願人
名称 三井石油化学工業株式会社3. 代理人 (郵便番号141)
住所 東京都品川区西五反田七丁目13番6号
五反田山崎ビル 6階
〔電話番号(341)5161〕
氏名 (0189) 井原士 章木俊一郎4. 補正対象者既名
明細書5. 補正対象項目名
特許請求の範囲6. 補正の内容
別紙のとおり

であり、nは0よりく2である)で表わされるマグネシウム化合物と、電子の電子を介して存在する二個以上のエーテル結合を有する化合物と、液状状態のチタン化合物とを接触させて得られ。

これら化合物の接触工程中、上記マグネシウム化合物あるいは上記マグネシウム化合物から脱離されたものは、上記複数のエーテル結合を有する化合物と、上記液状状態のチタン化合物の不存在下に接触させるに留めて形成される。

チタン、マグネシウム、ハロゲンおよび上記二個以上のエーテル結合を有する化合物を含むことを特徴とするオレフィン重合用固体状チタン触媒成形体。

【II】脂肪族の第1級～第IV級から選択される金属を含む有機金属化合物触媒成形体と、

を含むことを特徴とするオレフィン重合用触媒。

5) エチレンおよび/またはローオレフィンを、前項第4項に記載のオレフィン重合用触媒を用いて重合することを特徴とするオレフィンの重合法。

6) 【I b】一般式X_nM₂(OR)₂..(式中、Xはハロゲン、Rは炭化水素基であり、nは0よりく2である)で表わされるマグネシウム化合物と、電子供与体(a)と、液状状態のチタン化合物とを接触させて得られ。

これら化合物の接触工程中、上記マグネシウム化合物あるいは上記マグネシウム化合物から脱離された成分を、上記電子供与体(a)と、上記液状状態のチタン化合物の不存在下に接触させる工藝を含んで形成される。

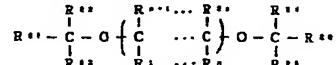
チタン、マグネシウム、ハロゲンおよび上記電子供与体(a)を含むオレフィン重合用固体状チタン触媒成形体と、

【II】脂肪族の第1級～第IV級から選択される金属を含む有機金属化合物触媒成形体と、

を含むことを特徴とするオレフィン重合用触媒。

7) 上記二個以上のエーテル結合を有する化合物が、前項の電子供与子を介して存在する二個以上のエーテル結合を有する化合物であることを特徴とする前項第6項に記載のオレフィン重合用触媒。

8) 上記二個以上のエーテル結合を有する化合物が、下記式、



(ただし式中、nは2よりく10の整数であり、R¹～Rⁿは炭素、水素、酸素、ハロゲン、窒素、硫黄、リン、ホウ素およびケイ素から選択される少なくとも1種の元素を有する置換基であり、任意のR¹～Rⁿは共通してベンゼン環以外の環を形成していくよく、また主鎖中には炭素以外の原子が含まれていてもよい)で表わされることを特徴とする前項第7項に記載のオレフィン重合用触媒。

9) エチレンおよび/またはエオレフィンを、前項第6項に記載のオレフィン重合用触媒を用いて重合することを特徴とするオレフィンの重合法。